

① 日本国特許庁(JP)

② 特許出願公開

③ 公開特許公報(A)

昭63-83167

④ Int. Cl.

C 08 L 83/04
C 08 K 5/54

識別記号

LRU
CAF

庁内整理番号

6609-45

⑤ 公開 昭和63年(1988)4月13日

審査請求 未請求 発明の頁 1 (全5頁)

⑥ 発明の名称 室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物

⑦ 特 願 昭61-230448

⑧ 出 願 昭61(1986)9月29日

⑨ 発 明 者 渡 山 美 代 治 千葉県市原市有秋台西1丁目6番地
⑩ 出 願 人 トーレ・シリコン株 東京都中央区日本橋室町2丁目8番地
式会社

明 細 書

1. 発明の名称

室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物

2. 特許請求の範囲

1(A) 25℃における粘度が20～1,000,000
センチポイズであり、分子鎖末端が水酸
基で封鎖されたオルガノポリシロキサン

100重量部、

(B) α-アミノノテルジアルコキシシラン

0.05～20重量部、

および

(C) 1分子内にけい素原子に結合した加水分解
可能な基を少なくとも3個有するけい素化合
物 0.1～15重量部からなる室温硬化性オルガノポリシロキサン組
成物、2 加水分解可能な基がアルコキシ基である特許
請求の範囲第1項記載の組成物、

3. 発明の詳細な説明

〔発明上の利用分野〕

本発明は、室温硬化性オルガノポリシロキサ
ン組成物に関するものであり、特に非腐食性であり、硬化して低モジュラスで高伸度のゴム弾
性体となる室温硬化性オルガノポリシロキサン
組成物に関する。

〔従来の技術〕

従来、分子鎖末端が水酸基で封鎖されたオル
ガノポリシロキサンと2官能性のアミド基また
はアミノキシ基含有有機けい素化合物と多官能
性のアミド基またはアミノキシ基含有有機けい
素化合物からなる組成物を室温で硬化せしめ、
低モジュラスで高伸度のシリコンゴム弾性体
を得る方法は知られており、これらの組成物は
樹脂用セーリング材として使用されている。ま
た、分子鎖末端が水酸基で封鎖されたオルガノ
ポリシロキサンと1分子内にけい素原子に結合
した加水分解可能な基を少なくとも3個有する
けい素化合物からなる混合物に、アミノ基含有
トリアルコキシシランを添加してなる室温硬化
性オルガノポリシロキサンも知られている。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、これらの従来の組成物は硬化時
に強いのあるアミドまたはヒドロキシルアミン
を含有し、またこれらの化合物は金属、プラス

特開昭63-83167(2)

チャック類を腐食するという欠点があった。また、得られたシリコーンゴムは被覆体との接着性に乏しく、特にヒドロキシアルキル型のもではプライマーの使用が必要とされている。後者の組成物は、接着性に優れるが使用するアミノ基含有アルコキシシランが価昂原料としての増大をしないので、低モジュラスで高弾度のゴム弾性体とならないという欠点があった。

本発明は、前記した欠点を解消し、臭いが少なく、非腐食性であり、硬化して弾性性の良好な低モジュラスで高弾度のゴム弾性体となる室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物を提供することを目的とする。

〔課題点の解決手段とその作用〕

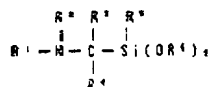
この目的は、本組成物の延伸長剤となる成分にローアミノメチルジアルコキシシランを使用することにより達成される。

すなわち、本発明は、

- (A) 25℃における粘度が20～1,000,000センチポイズであり、分子鎖末端が水酸基で封鎖されたオルガノポリシロキサン
100重量部、

のようなアリール基、クロモノチル基、シアノエチル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基のようなハロゲン化炭化水素基などが側基されるが、合成の容易さ、硬化後の必要な機械的性質と未硬化の組成物の適度な粘性のバランスなどから、Rの70%以上がメチル基であることが好ましく、さらにはRの全てがメチル基であることが好ましい。オルガノポリシロキサンの粘度は20センチポイズ未満になると、硬化後のゴム弾性体に対する物理的性質、特に柔軟性と高い伸びを与えることができない。また、1,000,000センチポイズを超えると、本組成物の粘度が高くなり作業性が悪く悪くなるので好ましくない。

本発明に使用される(B)成分は、本組成物の延伸長剤として作用し硬化したゴム状弾性体には低モジュラス性を付与するために必須の成分である。(B)成分はローアミノメチルジアルコキシシランであり、一般式



(B) ローアミノメチルジアルコキシシラン

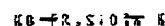
0.05～20重量部、

および

(C) 1分子内にけい素原子に直接した加水分解可能な基を少なくとも3個有するけい素化合物
0.1～15重量部

から成る室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物に関する。

本発明に使用される(A)成分は、本組成物の主剤となるものであり、一般式



(式中、Rは同一または異なる置換もしくは非置換の一価炭化水素基であり、nは該オルガノポリシロキサンの粘度が25℃において20～1,000,000センチポイズになるような値)で表わされるα,ω-ジヒドロキシ-オルガノポリシロキサンが好ましく使用される。しかし、直鎖状の一部が分岐し、1分子中の水酸基数を3個以上にする形態のものも使用可能である。Rとしてはメチル基、プロピル基、オクチル基のようなアルキル基、ビニル基、アリル基のようなアルケニル基、フェニル基、トリル基など

で表わされ(R¹, R², R³, R⁴およびR⁵は水素または置換もしくは非置換の1価炭化水素基、R⁶は1価炭化水素基もしくはアルコキシ基置換1価炭化水素基を意味す)、けい素に結合したα位の炭素原子にアミノ基が結合している必要があり、また、延伸剤として作用するためには、けい素原子に結合したアルコキシ基が2個であることが必要である。従来、室温硬化性オルガノポリシロキサンの一成分(特に接着付与剤)として多用されるアミノ置換アルキルアルコキシシランは、例えばR¹, NCH₂CH₂CH₂Si(OMe)₃、R², NCH₂CH₂CH₂NHCH₂CH₂CH₂Si(OMe)₃などは、通常アミノ基はけい素原子のα位の炭素(3番目の炭素)に結合しており、よってこれらのジアルコキシシランは、延伸剤としての作用をしないので本発明の目的は達成できない。

(B)成分を例示すると、ブチルアミノメチル・メチルジメトキシシラン、ジブチルアミノメチル・メチルジメトキシシラン、ジブチルアミノ・フェニルジメトキシシラン、n-ブチルアミノエチル・メチルジメトキシシラン、アニリノメチル・メチルジメトキシシラン、ジ

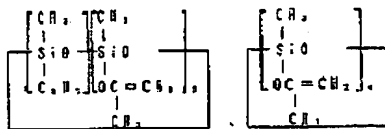
特開昭63-83167 (2)

エチルアミノメチル・メチルジメトキシシラン、
(6-アミノヘキシル)アミノメチル・メチルジ
メトキシシラン、γ-ジブチルアミノエチル・
メチルジ(メトキシメトキシ)シラン、アミノ
メチル・メチルジ(メトキシメトキシ)シランな
どが例示される。反応活性の点からB⁺としてメ
チル基が好ましい。(B)成分の添加量は、(A)成
分の分子量、SiO₂量、(A)成分以外の(B)成分と
反応し得る成分(例えば充剤中の水分)の量に
より変わり得るが、通常は(A)成分100重量
部に対して、0.5~20重量部の範囲であり、
好ましくは0.1~10重量部の範囲である。
(B)成分の添加量が0.05重量部より少ない
と十分な粘弾性を得られず、また2倍
強度で使用する際に十分な可変時間を得るこ
とが困難となり、また20重量部より多くなると、
硬化が遅くなったり、経済的に不利となるた
めである。

本発明に使用される(C)成分は、本組成物の
硬化剤として作用し、本組成物を架橋硬化せし
めるために必須の成分であり、1分子内にけい
素原子に直接した加水分解可能な基を少なくと

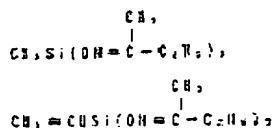
などの直鎖状アルコキシシロキサン類などが例
示される。

アルケニルオキシ基を有するけい素化合物と
してはメチルトリイソプロペノキシシラン、ビ
ニルトライソプロペノキシシラン、フェニルト
ライソプロペノキシシラン、テトライソプロペ
ノキシシラン、メチルトリシクロヘキセノキシ
シラン、ビニルトリシクロヘキセノキシシラン
などのアルケニルオキシシラン類およびその部
分加水分解化合物、



などの環状アルケニルオキシシロキサン類な
どが例示される。

オキシム基を有するけい素化合物としては

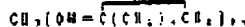
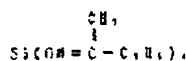
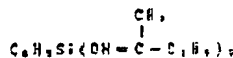
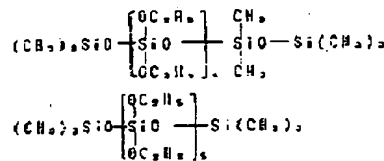


も3個有するけい素化合物である。加水分解可
能な基としては、アルコキシ基、アルケニルオ
キシ基、オキシム基が好ましく、とりわけ、ア
ルコキシ基が好ましい。

アルコキシ基を有するけい素化合物としては
メチルトリイソキシシラン、エチルトリイソキ
シラン、フェニルトリイソキシシラン、ビニ
ルトリイソキシシランなどの3官能性アルコキ
シラン類およびその部分加水分解化合物、メ
チルオルソシリケート、エチルオルソシリケート
、γ-プロピルオルソシリケート、メチルセ
ルソルシリケートなどのアルキルシリケート
類およびその部分加水分解化合物、



などの環状アルコキシシロキサン類、



などのオキシムシラン類およびその部分加水
分解化合物などが例示される。

これらのけい素化合物は1種または2種以上
を使用することができる。また、1分子内に複
数の加水分解可能な基を有するけい素化合物を
使用してもよい。

(C)成分の添加量は(A)成分100重量部に対
して0.1~15重量部の範囲であり、好まし
くは0.5~10重量部の範囲である。これは
(B)成分の添加量が0.1より少ないと本組成
物は硬化せず、また15重量部より多くなると
硬化が遅くなったり、経済的に不利となるた
めである。

本発明の組成物は必要に応じて触媒を添加し
て硬化を促進せしめてもよい。この種の触媒と

特開82-63-83167(4)

しては、鉛、チタン、ジルコニウム、鉄、アンチモン、ビスマス、マンガンの有機酸塩、有機チタン酸エステル、有機チタンキレート化合物などがあげられる。使用される樹脂の具体例としては、ジブチル亜ジラウレート、ジブチル亜ノオクトエート、スタニスオクトエートなどの有機化合物、テトラブチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、ジイソプロポキシビス(アセチルアセート)チタン、ジイソプロポキシビス(ニチルアセート)チタンなどのチタン化合物が例示される。その添加量は、(A)成分100重量部当たり0.001~5重量部の範囲が好ましい。

本発明の組成物は、既述した(A)~(C)成分の他にさらに必要に応じて硬化前の硬化特性を改善し硬化物の物理特性を向上せしめるために、無機充填剤を添加することができる。この添加量は(A)成分100重量部に対して1~200重量部、好ましくは5~100重量部の範囲である。無機充填剤としては、乾式シリカ、湿式シリカ、石英微粉、炭酸カルシウム、二酸化チタン、けい素土、水酸化ア

ルミニウム、微粉炭酸アルミナ、酸化亜鉛、炭酸亜鉛およびこれらをシラン類、シラザン類、低分子量シロキサン類、有機化合物などで表面処理したものなどが例示される。接着用シーリング材として使用する場合は、特に低モジュラスで高伸度の特性を要求される場合には炭酸カルシウムの使用が好ましい。

さらに、本発明の組成物には有機溶剤、充填トリノチルシリル化されたジオルガノポリシロキサン、顔料、可塑剤、チクソ性調整剤、接着促進剤、防カビ剤などを添加することができる。

本発明の組成物は(A)成分、(B)成分および(C)成分の所要量を製造時に予め混合して1包装してもよく、また、(B)成分と(C)成分の所要量を製造時に予め混合したものと、(A)成分とを別々に包装(すなわち2包装)し、使用直前に両者を混合してもよく、あるいは(A)成分、(B)成分、(C)成分の所要量を別々に包装(すなわち3包装)して、使用直前に3成分を混合して用いてもよい。この(A)~(C)成分の混合の組合せは特に限定はない。

1の通りであった。

表1

硬化体	$E_{100}(kg/cm^2)$	$E_{max}(kg/cm^2)$	$E_{max}(\%)$	測定状態
ガラス	4.8	3.5	480	常温状態
アルミ・アルミ	4.9	3.9	510	〃

[実施例]

以下、本発明を実施例によって説明する。実施例において部はいずれも重量部を示し、粘度は25℃における値である。また、実施例中では次の略号を用いた。

M_{100} : 50%引張り応力、 T_{max} : 最大引張り応力、

E_{max} : 最大伸び時の伸び、

実施例1

粘度が14,000センチポイズのα,ω-ヒドロキシ-γ-メチルポリシロキサン100部に経硬化炭酸カルシウム30部、高質炭酸カルシウム70部を配合し均一になるまで混合した。このベース混合物100部に(B)成分としてジブチルアミノメチル・メチルジメトキシシラン2部、(C)成分としてメチルトリメトキシシラン0.5部を添加して均一になるまで混合し室温硬化オルガノポリシロキサン組成物を得た。この組成物をJIS A 5158に規定された方法に従って引張ジョイント(硬化体: ガラスおよびアルミ・アルミ、グライマーは使用せず)を作成し、20℃/2週間、次いで30℃/2週間硬化後引張りテストを行なった。結果は表

実施例2

粘度が4000センチポイズのα,ω-ヒドロキシ-γ-メチルポリシロキサン100部に経硬化炭酸カルシウム30部、高質炭酸カルシウム40部を配合し均一になるまで混合した。このベース混合物100部に(B)成分としてジブチルアミノメチル・メチルジメトキシシラン2部、(C)成分としてメチルトリメトキシシラン2部および触媒としてジブチル亜ジラウレート0.02部を添加して均一になるまで混合し室温硬化オルガノポリシロキサン組成物を得た。この組成物について、実施例1と同様のテストを行なったところ、表2の結果が得られた。

特開昭63-83167(5)

表2

使用材	$\eta_{10}(kg/cm^2)$	$\eta_{100}(kg/cm^2)$	$E_{max}(%)$	断面状態
ガラス	1.1	0.2	200	断面破壊
アルミイト・アルミ	1.2	0.4	730	〃

この組成物は密封容器に充填して3ヶ月保管後も腐蝕し変質することなく、初回と同様の物性が得られた。

比較例1

実施例2のベース混合物100部に γ -(β -アミノエチル)アミノプロピルノチルシメトキシシラン3部、ノチルトリメトキシシラン0.6部および顔料としてジブチル鉛ジラフレート0.02部を添加して均一になるまで混合し室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物を得た。この組成物について実施例1と同様のテストを行ったところ表3の結果が得られた。

表3

使用材	$\eta_{10}(kg/cm^2)$	$\eta_{100}(kg/cm^2)$	$E_{max}(%)$	断面状態
ガラス	1.2	0.0	220	断面破壊
アルミイト・アルミ	1.3	0.0	250	〃

【発明の効果】

本発明の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物は、延伸剤として(B)成分のカーボミノノチルジアルコキシシランを使用しているのや従来の高シロキシルアミン型または脱アミン型の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物に比べて、臭いが少なく、非腐食性であり、また硬化直上で接触している基材へ優れた接着性を示し、硬化後は低モジュラスで延伸性のゴム弾性体となるという特徴がある。従って本発明の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物は、屈折用シーリング材、コーティング材、電気電子部品の密封剤シーリング材、金属製品プラスチック製品等の接着剤、コーティング材として有用である。

特許出願人 トーレ・シリコーン株式会社

